

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

App. No. : 10/522,125 Confirmation No. 6342
Applicant : Nobuhiro Ota, et al.
Filed : October 5, 2005
T.C./A.U. : 1795
Examiner : Angela J. Martin
Docket No. : 039.0057
Customer No. : 29453

Honorable Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

**Declaration of Nobuhiro Ota, Nobuyuki Okuda,
Hiroyuki Ueki, and Tomohiko Ihara
Under 37 C.F.R. § 1.131 and Pursuant to § 1.68**

Sir:

We, Nobuhiro Ota, Nobuyuki Okuda, Hiroyuki Ueki, and Tomohiko Ihara, residing in Itami-shi, Japan and employees of Sumitomo Electric Industries, Ltd. (owner of the present patent application), hereby declare that:

1. We completed and had possession of the present invention prior to the December 27, 2002 filing date of U.S. Pat. App. No. 10/329,363 in the name of Sudano et al., published on July 1, 2004 as U.S. Pat. Pub. No. 2004/0126654.
2. The attached documentary evidence is a showing of the fact that we conceived the entirety of the present invention, as claimed in the instant application, no later than on December 24, 2002, because:

- (i) Pages 25 through 28, in the original numbering, of the documentary evidence are draft claims and supporting description that, as the accompanying certified English translation of these pages attests, establish possession of the entire invention claimed;
 - (ii) Page 22 in the original numbering is a work-order coversheet used by Sumitomo Electric Industries when instructing the company's domestic patent counsel to file a new application in Japan, and is dated in the upper right-hand corner "2002 (*kanji* for 'year') 12 (*kanji* for 'month') 24 (*kanji* for 'day')," and also date-stamped, very clearly in the middle right of the same page, "'02.12.24," while pages 23 and 24 are a combination patent-application instruction form and assignment deed filled in and signed by us, and date stamped "'02.12.24", as is legible at the top of page 23; and
 - (iii) The coversheet, instruction/assignment form, and claims and description—that is, the attached documentary evidence—were sent to the Kamada Patent Law Office on December 24, 2002.
3. In direct accordance with the attached documentary evidence, Japanese Pat. App. No. 2003-006113 was filed on January 14, 2003, less than three weeks after the filing request was sent to the Kamada Patent Law Office. Japanese Pat. App. No. 2003-006113 was published as Japanese Unexamined Pat. App. Pub. No. 2004-220894 on August 5, 2004, and issued as Japanese Pat. No. 3,680,835 on August 10, 2005.

We hereby declare that all statements made herein of our own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

私達は、ここに表明された私達自身の知識に係わる陳述が真実であり、かつ情報と信ずることに基づく陳述が、真実であると信じられることを宣言し、さらに、故意に虚偽の陳述などを行った場合は、米国法典第18編第1001条に基づき、罰金または拘禁、若しくはその両方により処罰され、またそのような故意による虚偽の陳述は、本出願またはそれに対して発行されるいかなる特許も、その有効性に問題が生ずることを理解した上で陳述が行われたことを、ここに宣言する。

Nobuhiro Ota

Nobuhiro Ota

Mar. 4. 2009

Dated

Nobuyuki Okuda

Nobuyuki Okuda

Mar. 5. 2009

Dated

Hiroyuki Ueki

Hiroyuki Ueki

Mar. 14. 2009

Dated

Tomohiko Ihara

Tomohiko Ihara

Mar. 9. 2009

Dated

録田

特許事務所 御中

→

住友電工知財テクノセンター(株) 行

2002年12月24日

出願御依頼の件

住友電工知財テクノセンター(株)

国内出願管理責任者(伊丹) 小野

事務担当者(伊丹) 豊田

掲題の件下記により出願を致したく、関連書類を添えご依頼申し上げます。

記

1. 当社受付番号: 102I0391
2. 依頼名称: リチウム二次電池負極部材、およびリチウム二次電池
3. 当社内のIP推進担当者: 氏名: 中野 稔
地区名: 伊丹
4. 特許、実用新案、意匠区分: ☒特許 ☐実用新案 ☐意匠
5. 国内優先権主張の有無: ☐有 ☒無
6. 出願日の指定: 年 月 日迄に御出願下さい
(必要な場合のみ記入)
7. 原稿作成期限: 年 月 日迄に御発送下さい
(25日未満の場合)
8. 出願人種別: ☒当社単独 ☐他社単独 ☐共同 ☐未定
9. その他: 審査請求手続は、原則として当社にて行います。
10. 備考:

11. Bランク

以上

特 許 出 願 依 頼 受 付 欄

受付 02.12.24 知的財産部 伊丹	IP推進担当者	先行技術調査	IP推進担当者	センター長	契約事務	国内事務
→		→		→		→
		調査不要の場合ストップ		浅 02.12.24 古		豊 02.12.24 古
				関連契約無しの場合ストップ		

社内原稿 作成者		共同出願担当 <input type="checkbox"/> 当社 <input type="checkbox"/> 他社	技術分類	020	関連契約 <input checked="" type="checkbox"/> 関連契約無し <input type="checkbox"/> 契約有り 番号: アクション:
発明 内容 検討					<input type="checkbox"/> 契約締結予定
処 置	<input type="checkbox"/> 出願 <input type="checkbox"/> 出願取止(1. 公開技法 2. 併合 3. 先使用権認証 4. 秘匿) <input type="checkbox"/> 依頼返却(1. 特許性なし 2. その他) <input type="checkbox"/> 出願後速やかに審査請求する				<input type="checkbox"/> NEDO関連 <input type="checkbox"/> 出願人以外の 他社等発明者有

知財テクノ 8(98.5)

知財受付番号 10210391	知財テクノ 事務担当 豊田 02.12.24	費用負担事業部 部内部長	費用負担が 事業部の場合	依頼部門 所属長 依頼者 田中 大田	
--------------------	---------------------------------	-----------------	-----------------	--------------------------	--

(太線枠内が発明部門の記入欄です) 年 月 日

依頼元整理番号	特許出願 依頼書 兼 譲渡書	出願種別に○をつけて下さい。 (1) 通常 (2) 国内優先権主張 (3) 分割 (4) 変更 (5) 再出願
発明の名称	リチウム二次電池負極部材およびリチウム二次電池	

特許を受ける権利を住友電気工業株式会社に譲渡いたします。

記入は黒ボールペンを使用下さい。他社から出向されている人は自社名を職番の欄に記入、当社から他社へ出向している人は認印は不要です。出向先名を出向先の欄に記入下さい。(所属部門名、所属部門コードは部門コード表により正しく記入下さい)

記入例	(大) 電力研機 (エ伝) TEL. 3701	1 2 7 3 4	5 5 5 5 5	住友 太郎 スミトモ タロウ	住友	出願補償 要 ○ 否 ×
	所属部門又は出向先	所属部門 コード	職 番	氏名・フリガナ	認印	
発 明 者	執筆者 TEL (2740 伊研 伊推進部 環境 電池コンボ G	13854	850337	太田進啓 オオタノブヒロ	太田	○
	"	"	910118	奥田伸之 オクダノブユキ	奥田	○
	"	"	020081	植木 宏行 ウキ ヒロユキ	植木	○
	"	"	830262	井原寛孝 イツハラ ヒロタカ	井原	○

発明者の所属部門と管理部門(※1)が異なる場合、及び
発明者に当社社員がいない場合は窓口担当者氏名欄に
記入下さい。(※1) 知財テクノに対し出願後の窓口となる部門

窓口担当者氏名	管理部門名	管理部門コード
TEL(

1. 出願希望時期 該当に○を付けて下さい。

(1) 期限あり (年 月 日 期限) 理由 [] (2) 期限なし (通常出願受付後 50 日前後)

2. 審査請求時期 (平成 13 年 10 月から審査請求期間は 3 年になりますが、平成 12 年 1 月以降の出願分についても請求
手続の集中を避けるため、原則として請求要否を 2 年 6 ヶ月以内に決定下さい。) 該当に○を付けて下さい。

(1) 出願と同時に又は出願後速やかに請求する。＜本票をもって依頼とする＞ (2) 未定 (2 年 6 ヶ月以内に決定)

3. 費用負担部門 いずれかに○を付けて下さい。

No.	負担部門名	No.	負担部門名	No.	負担部門名	No.	負担部門名
01	本社共通	11	システム(電波)*	21	ハイブリッド	31	A B S
02	導電製品	12	通信エンジニア	22	システム	32	情通シス(情機)
03	導電機器	13	光	23	電子材料	33	カーエレクトロニクス
04	電力ケーブル	14	電子ワイヤ	24	半導体	34	焼結(ILコン)
05	電力機器	15	機電	25	自動車(ハネ)	35	-----
06	産業電線	16	照射	26	プリント回路	36	情通シス(CATV)
07	送電線工事	17	特殊線	27	情通シス(MEシステム)	37	光電子(伝送)
08	地中線工事	18	粉合	28	電力エン(電情)	38	光電子(光デバイス)
09	通信ケーブル	19	ダイヤ	29	公共シス開	39	情通シス(ネットワーク)
10	通信機器	20	ブレーキ	30	焼結(ルブリ)	40	-----

*No. 11 は旧電波・光(事)電波システム関連の出願時使用下さい。

4. 共同出願等 該当に○を付けて下さい。(2), (3) の場合は下欄にも記入下さい。

(1) 当社単独	(2) 他社単独	(3) 共同 (手続き担当会社: 当社, 他社)	(4) 未定
他社出願人名	代表者名:		
同上住所			
他社等の発明者名*			確認欄
共願先連絡窓口			

* 出願人でなく、また出願人に所属しない他社等の発明者がいる場合であって、①出願後、審査請求の見送り、放棄を行う時、この発明者に確認が必要な場合、②発明者との間に譲渡書を受取っていても「無条件に譲渡する」との発明者の文書による明確な意思表示がないか、又は「権利の維持、処分につき事前の協議等は一切不要」との明確な文書による取決めがない場合は、後の確認欄に原則「レ」を入れて下さい(問合せ帳票に注意の旨の表示が出ます)。

5. 出願種別が国内優先権主張、分割、変更に該当する場合、下欄に記入下さい。

5-1 優先権主張基礎出願

D-No.			
出願日			
出願番号			
30条適用	(1)あり (2)なし	(1)あり (2)なし	(1)あり (2)なし

5-2 分割(変更)出願

D-No.	
優先権主張日	
出願番号	
30条適用	(1)あり (2)なし

6. 発明の評価 該当する評点を○で囲んで下さい。(伊丹地区は発明評価シートに記入し添付下さい)

評価項目	評点の基準	評点	I/P
製品への寄与度	20-----15-----10-----5-----1 (新製品・新技術) (既存製品の改良) (部分的改良)		1
実施化度	20-----15-----10-----5-----1 (製品化段階) (研究開発段階) (アイデア段階)		3
特許性	20-----15-----10-----5-----1 (大) (中) (小)		5
売り上げ(3~5年後の推定値)	20-----15-----10-----5-----1 (1億円/月以上) (1千万円/月) (1百万円/月)		10
重要性(総合的に)	20-----15-----10-----5-----1 (重要度大) (重要度小)		14
評点合計	-----		18

7. 先行技術調査 いずれかに○を付けて下さい。

(1) 調査実施 (2) 調査未実施

P-61054, 64706

先行の技術文献又は特許文献を下欄に記入し、そのコピー及び検索式を必ず添付下さい。

自社出願	特許 2000-340257, 特許 2002-329524	文献等	
他社出願	USP 5,314,765 USP 6,025,094		

8. 参考事項 該当に○を付けて下さい。

1. 外国出願の見込み	(1) 有 *1 (2) 無 (3) 不明
2. 他社との契約の有無	(1) 契約・約束等あり(書類コピーを添付下さい) (2) 無 (3) 締結予定
3. その他	(1) 国内優先権主張出願の予定 (2) 出願公開前に取下げ予定 *2
	*1 外国出願期限に注意 *2 SPIN出願区分に「52」を入力

9. 平成12年1月から、申請により早期出願公開がされることとなりました。公開された出願は自己の後願に対して先行文献として扱われる等の不利益があるので原則として利用しないこととしますが、早期に補償金請求権の行使が必要な場合等格別の事情がある場合は御相談ください。

10. 本紙に発明開示シートを添付下さい。

1. 発明の名称

リチウム二次電池負極部材、およびリチウム二次電池

2. 特許請求の範囲

【請求項1】

基材上にリチウム金属膜を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜が形成されている事を特徴とするリチウム二次電池負極部材に於いて、基材が電氣的絶縁体である事を特徴とするリチウム二次電池負極部材。

【請求項2】

金属箔上にリチウム金属膜を形成し、さらにその上に無機固体電解質膜が形成されている事を特徴とするリチウム二次電池負極部材後に於いて、金属箔とリチウム金属膜の界面に電氣的絶縁体層が形成されている事を特徴とするリチウム二次電池負極部材。

【請求項3】

電氣絶縁体が、有機高分子物質である事を特徴とする請求項1、および2に記載の負極部材。

【請求項4】

金属箔が、銅、鉄、ステンレス、ニッケル、アルミニウムの内から選ばれた1種である事を特徴とする請求項2に記載の負極部材。

【請求項5】

有機高分子物質が、ポリエチレン、ポリプロピレンの内から選ばれた1種の材質である事を特徴とする請求項3に記載の負極部材。

【請求項6】

有機高分子物質が、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリカーボネートの物質群の内から選ばれた1種の材質である事を特徴とする請求項3に記載の負極部材。

【請求項7】

請求項1、及び2記載の負極部材を使用している事を特徴とするリチウム二次電池。

3. 発明の詳細な説明

【発明の属する技術分野】

本発明は、高安全性の高容量リチウム二次電池の負極部材、及びリチウム二次電池に関するものである。

【先行技術】

リチウムイオン二次電池の体積及び重量容量密度を向上させる事を目的として、従来のグラファイト内へのリチウムイオンのインターカレーションを利用する方法ではなく、リチウム金属の状態で負極電極に蓄積する方法が検討されている。しかし、リチウム金属と有機電解液が反応し、充放電時に樹枝状のリチウム金属の成長(デンドライト成長)が起こり、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性を有している。

このデンドライト成長を抑える手法として、リチウム金属表面上にポリマー膜を形成することや、フッ化物膜、炭酸化合物膜、酸化物膜、酸窒化物膜(US 5, 314, 765のclaim1を参照)、及び硫化物膜(US 6, 025, 094のclaim1および4、特開2000-340257の請求項6および7、特開2002-329524の請求項1および9を参照)等を形成することが検討されている。

リチウム金属層の厚みとしては、単位体積及び重量当たりの電池容量を上げる目的から、 $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $5\mu\text{m}$ 程度に抑える必要がある。この厚み領域になると、リチウム金属の自立箔では機械的強度が弱く使用できない。その為、銅箔等の集電体上に張り合わせる事、あるいは蒸着法等気相体積法にて形成する事が必要となる。

【発明が解決しようとする技術課題】

従来、リチウムイオン二次電池の負極の基材には集電体となる銅箔等の電気伝導体が使用されている。一方、リチウム金属上に固体電解質膜を形成してデンドライト成長を抑制する手法に於いて、負極作製過程、およびハンドリング工程等にて、加水分解性の強いリチウム金属層、および硫化物系固体電解質の部分的劣化が起きることが予想され、固体電解質膜の被覆効果の実現されないことが起こる可能性がある。そして、その部分において、固体電解質膜を破壊してデンドライト成長が起きるが、基材に電気伝導性の材質を使用している場合には、電子が負極に供給され続けるため、その部分で充放電が集中する可能性が高くなる。さらには、正極との内部短絡を引き起こし、最終的には爆発に至る危険性を有している。

【課題を解決するための手段】

基材として電氣的絶縁体を使用することにより、固体電解質膜形成リチウム金属負極におけるデンドライトの集中的成長の技術課題が解決されることを見出した。特に、基材として有機高分子材料を使用することによりその効果を高めることができる。

あるいは、金属基材上に有機高分子材料をコーティングした材質を基材として使用する事も可能である。この場合、金属箔であるので機械的強度を確保することができる。

有機高分子材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリビニールが通常使用されるが、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリカーボネートを使用しても達成することができる。

さらに、これらの絶縁性基材上に形成したリチウム金属層が負極活物質となるのと同時に集電体としても機能させる。

これにより、不測の事態が発生して、固体電解質膜の性能が低下し、局所的なデンドライト成長が発生しても、その部分のリチウム金属が消耗すれば自動的に電子が供給されなくなり、その部位での集中的な充放電が繰り返される危険は無くなる。

【発明の実施の形態】

【実施例1】

厚さ $100\mu\text{m}$ 、直径 30mm のポリエチレンフィルムの裏面全面、側面、および上面周辺部の約 0.5mm 幅の部分に蒸着法により銅薄膜を $0.1\mu\text{m}$ 厚に形成した。引き続き、上面全面に蒸着法によりリチウム金属膜を形成した。リチウム金属膜の膜厚は $5\mu\text{m}$ であった。膜厚の測定は触針式段差計により測定した。さらに、リチウム金属膜上に、リチウム(Li)-リン(P)-イオウ(S)組成の固体電解質膜を蒸着法により $0.5\mu\text{m}$ 厚に形成して負極部材とした。なお、固体電解質膜は分析によりLi34原子%、P14原子%、S52原子%組成の非晶質体である事を分析している。

正極は、活物質となる LiCoO_2 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及びポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。活物質層の厚みは $100\mu\text{m}$ で、 3mAh (ミリアンペア・時)/ cm^2 (平方センチメートル)の容量密度で、総容量は 21mAh であった。正極の直径は 30mm であった。

露点 -80°C 以下のアルゴンガス雰囲気下、負極部材、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極部材を、コイン型セル内にて設置し、さらにエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の LiPF_6 を溶解させた有機電解液を滴下して、リチウム二次電池を100個作製した。

充放電のサイクル実験は、 10mA の定電流条件で、充電 4.2V 、放電 3.0V の間で行った。そのサイクル寿命の結果を、表-1に示すが、500サイクル後においても、100個すべてにおいて内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。良品の歩留は100%となった。

充放電サイクル実験後、コインセルを分解し、負極を取り出して、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、及びエネルギー分散X線分析(EDX)を行った。95個のリチウム二次電池負極に於いて、リチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極表面に固体電解質層が保持されていることが観察された。

一方、5個の電池の負極に於いては、固体電解質膜が部分的に破壊され、局所的にデンドライト成長が起きている事が観察されたが、初期段階でデンドライト成長が停止して、負極表面近傍に限られている事が見られた。

〔実施例2〕

厚さ10 μ m、直径30mmの銅箔の上面に、その周辺部0.5mm幅の部分を残して、ポリプロピレン膜を1 μ m厚にキャスト法によりマスク形成した。

引き続き、その上面全面に蒸着法によりリチウム金属膜を形成した。リチウム金属膜の膜厚は5 μ mであった。膜厚の測定は触針式段差計により測定した。さらに、リチウム金属膜上に、リチウム(Li)-リン(P)-イオウ(S)組成の固体電解質膜を蒸着法により0.2 μ m厚に形成して負極部材とした。なお、固体電解質膜は分析によりLi34原子%、P14原子%、S52原子%組成の非晶質体である事を分析している。

正極は、活物質となる LiCoO_2 粒子、電子伝導性を付与する炭素粒子、及びポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と共に混合し、アルミニウム箔上に塗布して作製した。活物質層の厚みは100 μ mで、3mAh(ミリアンペア・時)/ cm^2 (平方センチメートル)の容量密度で、総容量は21mAhであった。正極の直径は30mmであった。

露点-80 $^{\circ}\text{C}$ 以下のアルゴンガス雰囲気下、負極部材、セパレータ(多孔質ポリマーフィルム)、及び正極を、コイン型セル内にて設置し、さらにエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶液に電解塩として1モル%の LiPF_6 を溶解させた有機電解液を滴下して、リチウム二次電池を100個作製した。

充放電のサイクル実験は、10mAの定電流条件で、充電4.2V、放電3.0Vの間で行った。そのサイクル寿命の結果を、表-1に示すが、500サイクル後においても、100個すべてにおいて内部短絡は起こさず、容量の低下も見られなかった。良品の歩留は100%となった。

充放電サイクル実験後、コインセルを分解し、負極を取り出して、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、及びエネルギー分散X線分析(EDX)を行った。95個のリチウム二次電池負極に於いて、リチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極表面に固体電解質層が保持されていることが観察された。

一方、5個の電池の負極に於いては、固体電解質膜が部分的に破壊され、局所的にデンドライト成長が起きている事が観察されたが、初期段階でデンドライト成長が停止して、負極表面近傍に限られている事が見られた。

〔実施例3〕～〔実施例9〕

実施例1と同様の構成で、基材材質を変えた実験を行い、その電池のサイクル特性を調査した。その結果を、表-1に示す。

表-1

実施例	負極基材		試験結果
	基材材質	同厚み (μ m)	良品歩留(%)
3	ポリエチレンテレフタレート(商品名:テロン)	10	100
4	芳香族ポリアミド(商品名:Nomex)	10	100
5	ポリアミド(商品名:Nylon)	10	100
6	芳香族ポリイミド	5	100
7	ポリエチレンオキシド	10	100
8	ポリウレタン	15	100
9	ポリカーボネート	10	100

【比較例1】

比較実験として、実施例1と同様の構成で、圧延銅箔を基材としてリチウム二次電池を100個作製し、同じ条件で充放電サイクル試験を行った。

その結果、97個の電池に於いて、ほぼ300～500サイクルにて電圧上昇によりサイクルが停止した。しかし、3個のリチウム二次電池に於いて、100サイクル程度にて短絡が発生した。

充放電サイクル実験後、コインセルを分解し、負極を取り出して、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、及びエネルギー分散X線分析(EDX)を行った。300サイクル以上の寿命を示した負極では、リチウム金属のデンドライト成長は見られず、負極表面に固体電解質層が保持されていることが観察された。一方、短絡を示した負極では、局所的にデンドライト成長が起きていて、正極まで至っている事が観察された。

【本発明の有利な効果】

以上のように本発明によれば、リチウム金属負極よりのデンドライトの発生による短絡がなく、エネルギー密度の高く、充放電サイクル特性に優れた安定性、安全性の高いリチウム二次電池が得られる。

—以上—

1. Title of Invention

Lithium Secondary Battery Negative-Electrode Component Material and Lithium Secondary Battery

2. Scope of Patent Claims

[Claim 1]

A lithium-secondary-battery negative-electrode component material characterized in a metallic lithium film being formed onto a substrate and onto that an inorganic solid electrolytic film being formed, the lithium-secondary-battery negative-electrode component material characterized in that the substrate is an electrical insulator.

[Claim 2]

A lithium-secondary-battery negative-electrode component material characterized in a metallic lithium film being formed onto a metal ~~foil~~ {*base material*}¹ and onto that an inorganic solid electrolytic film being formed, the lithium-secondary-battery negative-electrode component material characterized in that an electrically insulating layer is formed at the interface between the metal ~~foil~~ {*base material*}¹ and the metallic lithium film.

[Claim 3]

A negative-electrode component material as set forth in claim 1 and 2, characterized in that the electrical insulator is an organic high-polymer substance.

[Claim 4]

A negative-electrode component material as set forth in claim 2, characterized in that the metal ~~foil~~ {*base material*}¹ is one metal selected from among copper, iron, stainless steel, nickel and aluminum.

[Claim 5]

A negative-electrode component material as set forth in claim 3, characterized in that the organic high-polymer substance is one type of material selected from between polyethylene and polypropylene.

[Claim 6]

A negative-electrode component material as set forth in claim 3, characterized in that the organic high-polymer substance is one type of material selected from among the group of substances: polyimides, polyamides, polyesters, polyethers, polyurethanes, and polycarbonates.

[Claim 7]

A lithium secondary battery characterized in utilizing a negative-electrode component material as set forth in claim 1 and claim 2.

3. Detailed Description of Invention

[Technical Field to which Invention Pertains]

The present invention relates to negative-electrode component materials for superior capacity lithium secondary batteries of superior safety, and to the lithium secondary batteries.

[Prior Art]

With the goal of improving the volumetric and gravimetric capacity density of secondary lithium-ion batteries, methods in which lithium in metallic form is accumulated within a negative electrode have been investigated as an alternative to the traditional methods that employ the intercalation of lithium ions into graphite. The metallic lithium and the organic electrolyte react, however, causing branchy metallic lithium growth (dendritic lithium

growth) during charging/discharging and giving rise to internal shorting with the positive electrode, which presents a hazard that ultimately ends in explosion.

One technique that has been investigated for curbing dendritic growth is the formation on the surface of the metallic lithium of a polymer film, or a fluoride film, a carbonic film, an oxide film, an oxide-nitride film (cf. claim 1 of U.S. Pat. No. 5,314,765) or a sulfide film (cf. claims 1 and 4 of U.S. Pat. No. 6,025,094, claims 6 and 7 of Japanese Pat. App. Pub. 2000-340257, and claims 1 and 9 of Japanese Pat. App. Pub. 2002-329524).

Given the objective of raising battery capacity per unit volume and weight, the metallic lithium must have a layer thickness that is kept to 20 μm or less, preferably to the 5 μm level. Yet in that thickness range, metallic lithium foil that is unsupported lacks the mechanical strength to be usable. Laminating it onto a current-collecting element such as copper foil, or forming it by a vapor-phase deposition² method such as evaporation deposition, therefore becomes necessary.

[Technological Problem to Be Resolved by Invention]

To date, an electroconductive element such as copper foil, serving as a current-collecting element, has been employed as the negative-electrode substrate in secondary lithium-ion batteries. Meanwhile, with techniques that form a solid electrolytic film onto metallic lithium to restrain the lithium from growing dendritically, in that partial deterioration of the strongly hydrolytic metallic lithium layer and the sulfide-based solid electrolytic film would be expected to occur in the course of manufacturing and in the process of handling the negative electrode, it can happen that the solid electrolytic film's coating effectiveness is not realized. Then in those areas, breakdown of the solid electrolytic film and dendritic growth occurs, and in cases where an electroconductive material is employed as the substrate, because electrons keep on being supplied to the negative electrode, it becomes highly likely that charging/discharging will concentrate in that part. What is more, internal shorting with the positive electrode is brought on, which presents a hazard that ultimately ends in explosion.

[Means to Solve Problem]

It was discovered that by employing an electrical insulator as the substrate, the technical problem of concentrated growth of dendrites in a metallic lithium negative-electrode with a solid electrolytic film formation is resolved. The effectiveness can be enhanced in particular by employing an organic high-polymer substance as the substrate.

Alternatively, employing a material in which an organic high-polymer substance is coated onto a metal substrate is also possible. In that instance, given that it is metal foil its mechanical strength can be secured.

Although polyvinyls such as polyethylene and polypropylene are routinely employed as organic high-polymer substances, accomplishment employing polyimides, polyamides, polyesters, polyethers, polyurethanes, or polycarbonates is also possible.

Furthermore, metallic lithium layer formed onto these insulative substrates serves as the negative electrode active substance and at the same time is also caused to function as a current-collecting element.

Accordingly, even should unforeseen circumstances arise and the performance of the solid electrolytic film degrade, leading to the occurrence of local dendritic growth, when the metallic lithium in that area becomes spent electrons will automatically no longer be supplied, eliminating the hazard of concentrated charging/discharging repeating in that region.

[Modes of Embodying Invention]

<Embodying Example 1>

Over the entire back-side surface, the edge faces, and an area of approximately 0.5 mm width along the peripheral margin of the top-side of a polyethylene film of 100 μm thickness, 30 mm diameter, a thin copper film was formed to 0.1 μm thickness by the evaporation method. Subsequently a metallic lithium film was formed by the evaporation method onto the entire top-side surface. The metallic lithium film measured 5 μm in thickness. The film-thickness measurement was determined using a stylus profilometer. Further, a solid electrolytic film of lithium (Li) – phosphorous (P) – sulfur (S) composition was evaporation-deposited to 0.5 μm thickness onto the metallic lithium film, rendering a negative electrode component material. Therein, by assaying the solid electrolytic film, it was analyzed to be in the form of a non-crystalline composition of 34 atomic % Li, 14 atomic % P, and 52 atomic % S.

The positive electrode was prepared by mixing, together with an organic solvent, LiCoO_2 particles to serve as the active substance, carbon particles to contribute to the electron conductivity, and poly(vinylidene fluoride), and then spreading the mixture onto aluminum foil. The active-substance layer had a thickness of 100 μm , a capacity density of 3 mAh (milliampere-hours)/ cm^2 (square centimeters), and a total capacity of 21 mAh. The diameter of the positive electrode was 30 mm.

Under an argon-gas atmosphere having a dew point not greater than -80°C , 100 lithium secondary batteries were fabricated by setting into coin-type cells the negative-electrode component material, a separator (porous polymer film), and the positive-electrode component material, and by dripping into the cells an organic electrolyte in which 1 mol % LiPF_6 had been dissolved, as an electrolyte salt, into a mixed solution of ethylene carbonate and dimethyl carbonate.

A charge-discharge cycling test was run between a charging voltage of 4.2 V and a discharging voltage of 3.0 V, under 10-mA constant current conditions. The results for cycling lifespan are set forth in Table-1: internal shorting did not occur in any of the 100 batteries even after 500 cycles, wherein no loss in capacity was found. Good-product yield proved to be 100%.

Following the charge-discharge cycling test the coin cells were taken apart and the negative electrodes were removed and observed under a scanning electron microscope (SEM) and subjected to energy-dispersive X-ray (EDX) analysis. In 95 of the lithium secondary-battery negative electrodes, with no dendritic growth of metallic lithium being found, it was observed that the solid electrolyte film had been retained on the surface of the negative electrodes.

In the negative electrodes from the five remaining batteries, although it was observed that the solid electrolyte film had partially broken down, giving rise to local dendritic growth, the dendritic growth ceased in the initial stages and was confined to the proximity of the negative electrode surface.

<Embodying Example 2>

On the top side, except for a strip 0.5 mm in width along the peripheral margin, of copper foil of 10 μm thickness and 30 mm diameter, a polypropylene film was tape-cast to a thickness of 1 μm using a mask.

A metallic lithium film was subsequently evaporation-deposited onto the entire top-side surface. The metallic lithium film measured 5 μm in thickness. The film-thickness measurement was determined using a stylus profilometer. Further, a solid electrolytic film of lithium (Li) – phosphorous (P) – sulfur (S) composition was evaporation-deposited to 0.2 μm thickness onto the metallic lithium film, rendering a negative electrode component

material. Therein, by assaying the solid electrolytic film, it was analyzed to be in the form of a non-crystalline composition of 34 atomic % Li, 14 atomic % P, and 52 atomic % S.

The positive electrode was prepared by mixing, together with an organic solvent, LiCoO_2 particles to serve as the active substance, carbon particles to contribute to the electron conductivity, and poly(vinylidene fluoride), and then spreading the mixture onto aluminum foil. The active-substance layer had a thickness of $100\ \mu\text{m}$, a capacity density of 3 mAh (milliampere-hours)/ cm^2 (square centimeters), and a total capacity of 21 mAh. The diameter of the positive electrode was 30 mm.

Under an argon-gas atmosphere having a dew point not greater than -80°C , 100 lithium secondary batteries were fabricated by setting into coin-type cells the negative-electrode component material, a separator (porous polymer film), and the positive-electrodes, and by dripping into the cells an organic electrolyte in which 1 mol % LiPF_6 had been dissolved, as an electrolyte salt, into a mixed solution of ethylene carbonate and propylene carbonate.

A charge-discharge cycling test was run between a charging voltage of 4.2 V and a discharging voltage of 3.0 V, under 10-mA constant current conditions. The results for cycling lifespan are set forth in Table-1: internal shorting did not occur in any of the 100 batteries even after 500 cycles, wherein no loss in capacity was found. Good-product yield proved to be 100%.

Following the charge-discharge cycling test the coin cells were taken apart and the negative electrodes were removed and observed under a scanning electron microscope (SEM) and subjected to energy-dispersive X-ray (EDX) analysis. In 95 of the lithium secondary-battery negative electrodes, with no dendritic growth of metallic lithium being found, it was observed that the solid electrolyte film had been retained on the surface of the negative electrodes.

In the negative electrodes from the five remaining batteries, although it was observed that the solid electrolyte film had partially broken down, giving rise to local dendritic growth, the dendritic growth ceased in the initial stages and was confined to the proximity of the negative electrode surface.

<Embodying Example 3> ~ <Embodying Example 9>

In the same configuration as in Embodying Example 1, tests in which the substrate was materially changed were run to investigate the cyclability of the batteries. The results are set forth in Table-1.

Table-1

Embod.	Negative electrode substrate		Test results
	Substrate substance	Subst. thickness (μm)	Good-product yield (%)
3	Polyethylene terephthalate (Product name: Tetron)	10	100
4	Aromatic polyamide (Product name: Nomex)	10	100
5	Polyamide (Product name: Nylon)	10	100
6	Aromatic polyamide	5	100
7	Polyethylene oxide	10	100
8	Polyurethane	15	100
9	Polycarbonate	10	100

<Comparative Example 1>

For a comparison test, one-hundred lithium secondary batteries of the same configuration as in Embodiment Example 1 but with rolled copper foil as the substrate were fabricated, and the charge-discharge cycling test was run under the same conditions.

The results were that due to voltage elevation at roughly 300 to 500 cycles, in 97 of the batteries cycling came to a stop. And in the three remaining batteries, shorting occurred at around 100 cycles.

Following the charge-discharge cycling test the coin cells were taken apart and the negative electrodes were removed and observed under a scanning electron microscope (SEM) and subjected to energy-dispersive X-ray (EDX) analysis. With the negative electrodes that demonstrated a lifespan of 300 cycles or more, with no dendritic growth of metallic lithium being found, it was observed that the solid electrolyte film had been retained on the surface of the negative electrodes. On the other hand, with the negative electrodes that exhibited shorting, local dendritic growth arose, and was observed to have reached as far as the positive electrodes.

[Advantageous Effect of Invention]

In accordance with the present invention as in the foregoing, shorting originating in the development of dendrites from metallic lithium negative electrodes is eliminated, yielding high-energy-density, highly stable, highly safe lithium secondary batteries excelling in charge-discharge cyclability.

- end -

¹ Handwritten revision in the original.

² Obvious typographical error in the term for "deposition" in the original.